

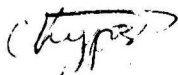
0. 772059

На правах рукописи

КУРОЧКИН СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА  
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ  
ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка – 2008

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук  
**Грачев Вячеслав Петрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, доцент  
**Лачинов Михаил Борисович**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, г. Москва

доктор технических наук, профессор  
**Межиковский Семен Маркович**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

**Ведущая организация:**

Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Защита состоится «12» ноября 2008 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., проспект академика Н.Н. Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН

Автореферат разослан «22» сентября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000467758

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сверхразветвленные (СР) полимеры, имеющие древовидное строение полимерной цепи, обладают определенными свойствами, выгодно отличающими их от своих линейных аналогов. Получение их поликонденсационными способами реализовано уже в промышленных масштабах (Швеция, Голландия).

По сравнению с поликонденсационными способами получение высокомолекулярных соединений по механизму радикальной полимеризации (РП) обладает такими неоспоримыми преимуществами как широкий выбор мономеров, выпускающихся промышленностью, большой набор инструментов для регулирования процесса РП (использование инициаторов, ингибиторов, агентов и катализаторов передачи цепи, агентов «живой» полимеризации и др.). Однако возможность получения СР полимеров методом РП пока еще только исследуется и преимущественно за рубежом. Поэтому актуальность постановки данного исследования не вызывает сомнений.

Получение разветвленных и СР полимеров методом РП требует использования мономеров, имеющих не менее двух двойных связей (ди(мет)акрилаты, дивинилбензол (ДВБ) и др.), то есть проведения трехмерной РП, которая характеризуется образованием нерастворимого геля уже на ранних стадиях процесса. Для подавления гелеобразования необходимо создавать особые условия проведения трехмерной РП, которые будут отражаться на кинетических закономерностях процесса и, как следствие, на структуре образующихся полимеров. Поэтому выявление кинетических особенностей синтеза СР полимеров методом трехмерной РП имеет первостепенную важность.

**Цель работы:** разработка теории образования СР полимеров по механизму трехмерной РП на основе кинетического анализа схемы данного процесса и экспериментальное исследование кинетики трехмерной РП в условиях, ведущих к образованию СР макромолекулярных структур. Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- получить теоретические закономерности формирования разветвленных структур и образования геля в процессах трехмерной РП с использованием кинетических подходов;
- получить экспериментальные кинетические данные о процессе линейной и трехмерной РП в тех специфических условиях, которые требуются для получения СР полимеров;
- синтезировать СР полимеры методом трехмерной РП, исследовать их свойства и сопоставить полученные результаты с теоретическими выводами;
- определить оптимальные условия получения СР полимеров методом трехмерной РП.

Совокупность перечисленных задач в разной степени решалась для трех вариантов трехмерной радикальной полимеризации:

- «живой» РП стирола (СТ) и ДВБ в присутствии алкоксиамина;
- ингибированной п-бензохиноном (БХ) РП диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ);
- РП метакрилатов с диметакрилатами и СТ с ДВБ в присутствии молекулярного кислорода как нового способа синтеза СР полимеров.

### **Научная новизна.**

Впервые получены теоретические закономерности формирования разветвленных макромолекул, образующихся при «живой» трехмерной РП; аналитический вывод формул базировался на решении системы кинетических дифференциальных уравнений, составленной в соответствии со схемой «живой» трехмерной РП.

Показано, что массовая доля макромолекул, структура которых соответствует СР, теоретически не может превышать трети от всего полимерного продукта, остальная его часть содержит линейные и слаборазветвленные макромолекулы. При этом существенное накопление СР макромолекул происходит вблизи гелевой точки.

Впервые изучена кинетика «живой» РП СТ при высоких концентрациях 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) (до ~ 1 моль/л) и обнаружено существенное уменьшение скорости полимеризации с увеличением его концентрации. Кинетика «живой» РП СТ в присутствии алкоксиамина интерпретирована в рамках гипотезы о вторичном ингибировании продуктами реакции.

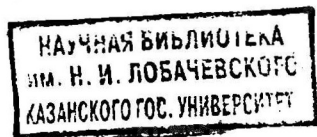
Впервые исследована кинетика образования и свойства разветвленных полимеров, полученных методом «живой» РП на основе СТ и ДВБ в присутствии ТЕМПО.

Впервые обнаружена зависимость величины стехиометрического коэффициента ингибирования БХ полимеризации ДМТЭГ и СТ от условий синтеза. Показано, что ее причиной является протекание реакции регенерации цепи семихиноидным радикалом по двойной связи мономера.

Впервые на основе кинетической модели показаны возможности синтеза СР полимеров методом трехмерной РП в присутствии кислорода.

Впервые показано, что при рассмотрении трехмерной РП использование статистических (теория Флори – Штокмайера) и кинетических подходов приводит к одинаковым результатам при определении теоретической гелевой точки.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что разработан математический аппарат и получены экспериментальные закономерности, позволяющие прогнозировать структурные параметры СР полимеров и скоростной режим их образования при заранее заданных условиях проведения трехмерной РП, а также решать обратную задачу – выбор условий синтеза в





зависимости от требований, предъявляемых к полимерам и процессу их получения.

**Автор выносит на защиту:**

- теоретические результаты, описывающие закономерности формирования разветвленных и СР полимеров, образующихся при трехмерной РП;
- экспериментальные результаты исследования кинетики «живой» РП СТ в присутствии высоких концентраций ТЕМПО и их интерпретацию в рамках гипотезы вторичного ингибирования;
- экспериментальные результаты по синтезу и исследованию свойств СР полистиролов (ПС), полученных методом «живой» РП;
- экспериментальные результаты исследования кинетики ингибированной БХ радикальной полимеризации ДМТЭГ в присутствии малых добавок СТ;
- результаты математического моделирования формирования разветвленных и СР полимеров методом трехмерной РП в присутствии кислорода, основанном на кинетической схеме этого процесса.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004), II Международной молодежной конференции – школе «Синтез и строение супрамолекулярных соединений» (Туапсе, 2004), 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress (Budapest, 2006), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), III Международной школе по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007), Конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина ИПХФ РАН (Черноголовка, 2005, 2006, 2007, 2008).

**Вклад автора в разработку проблемы.** В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2004 – 2007 года. Лично диссертантом получены результаты кинетического анализа всех схем РП, рассмотренных в настоящей диссертации. Объем экспериментальных исследований, представленных в работе, выполнен на 90% лично либо при непосредственном участии диссертанта. В экспериментальных исследованиях принимали участие студенты Ярославского государственного технического университета А.А. Леухина и А.В. Костицын, у которых автор был научным руководителем дипломных работ, выполнявшихся в ИПХФ РАН. Сотрудниками ИПХФ РАН определены молекулярно-массовые характеристики полимеров методом эксклюзионной хроматографии (к.х.н. Г.А. Эстрина), получены ИК-спектры разветвленных ПС (к.х.н. С.В. Курмаз), определена остаточная ненасыщенность разветвленных ПС методом озонлиза (А.А. Батурина). В обсуждении полученных результатов принимали участие научный руководитель к.х.н. В.П. Грачев и д.х.н., проф. Г.В. Королев. Идея получения СР полимеров на основе дивинильных мономеров в присутствии растворенного кислорода как регулятора длины полимерной цепи принадлежит Г.В. Королеву.

**Публикации по теме диссертации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 6 тезисов докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 202 страницах, содержит 37 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 164 ссылки. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, 8 приложений.

**Благодарности.** Автор работы выражает глубокую благодарность своим учителям: безвременно ушедшему из жизни проф. Г.В. Королеву и к.х.н. В.П. Грачеву. Автор признателен коллективу лаборатории радикальной полимеризации ИПХФ РАН за постоянную помощь в работе и поддержку.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В **Главе 1** – литературном обзоре – на основе литературных источников сформулировано определение **сверхразветвленного полимера** (СР является такая макромолекула, у которой отсутствует явно выраженная основная цепь, а свобода перемещения коротких отрезков цепи, из которых она состоит, ограничена по сравнению с линейными и слаборазветвленными аналогами), кратко прослежена история развития области науки о СР полимерах, дана классификация способов получения СР полимеров, базирующаяся на двух признаках (по химизму реакции и по риску гелеобразования), основное внимание уделено анализу теорий образования СР полимеров, рассматривающих получение СР структур при поликонденсации f-функциональных мономеров, получение СР полимеров на основе мономеров типа АВ<sub>f,1</sub>, и получение СР полимеров методом трехмерной РП. Проведен анализ литературных данных, в которых приводятся экспериментальные результаты по синтезу СР полимеров методом трехмерной РП, проведено их сопоставление с теоретическими выводами. В заключении приведено обоснование необходимости постановки диссертационного исследования.

В **Главе 2** – экспериментальной части – описаны исходные материалы (мономеры – СТ, смесь изомеров ДВБ в этилвинилбензоле, ДМТЭГ; инициаторы – ПБ, 2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (АИБН); ингибиторы – ТЕМПО, БХ; и др.), методики получения полимерных образцов и методы исследования (калориметрический метод исследования кинетики полимеризации, эксклюзионная хроматография, применение ИК-спектроскопии для определения ненасыщенности, определение ненасыщенности методом озонолиза, вискозиметрический метод, математическое моделирование кинетики сложных химических реакций).

**Глава 3** – результаты и их обсуждение – состоит из четырех частей. Первая часть посвящена рассмотрению «живой» трехмерной РП как способа

получения СР полимеров, а именно кинетическому анализу схемы образования разветвленных полимеров и прогнозированию результатов синтеза на основе полученных теоретических закономерностей, изучению кинетики «живой» РП стирола в условиях образования коротких полимерных цепей, синтезу и исследованию свойств СР полимеров, полученных методом «живой» трехмерной РП.

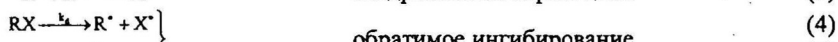
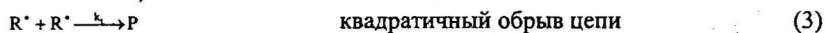
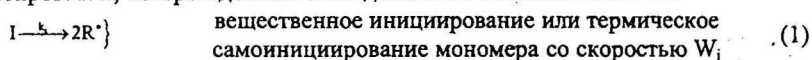
Во второй части рассматривается другой подход для регулирования длины полимерной цепи – проведение **трехмерной РП в присутствии ингибиторов**. Здесь анализируется кинетическая схема образования СР полимеров, а также экспериментально изучается влияние добавки СТ к ДМТЭГ на кинетические параметры ингибированной п-бензохиноном РП для исследования возможности гибкого регулирования силы ингибитора.

В третьей части обсуждается вопрос о применимости теории Флори–Штокмайера, основывающейся на статистическом подходе, к описанию **трехмерной РП**.

В четвертой части, посвященной изучению возможностей нового способа получения СР полимеров методом **трехмерной РП в присутствии кислорода**, анализируются результаты кинетического моделирования структуры образующихся СР полимеров.

### 3.1 «Живая» трехмерная радикальная полимеризация

Особенностью «живой» РП является то, что рост полимерной цепи осуществляется на протяжении всего процесса. Убыль мономера преимущественно происходит не за счет формирования новых полимерных цепей (обычная РП), а за счет присоединения мономерных звеньев к уже существующим цепочкам благодаря протеканию реакции обратимого ингибирования, которой должна быть дополнена обычная схема РП



#### 3.1.1. Теоретический расчет структуры сверхразветвленных полимеров, образующихся методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации

При проведении «живой» РП в присутствии моновинильных  $M_1$  (СТ, монометакрилаты и др.) и дивинильных мономеров  $M_2$  (ДВБ, ДМТЭГ и др.) сначала образуются первичные полимерные цепи (ППЦ), которые имеют

«подвешенные» двойные связи  $M'_2$  (рис. 1). При взаимодействии радикала одной макромолекулы с «подвешенной» двойной связью другой макромолекулы образуется узел сшивки (J), объединяющей две макромолекулы в одну. СР полимеры, образующиеся по такому механизму, состоят из нескольких ППЦ. Образование разветвленных и СР макромолекул продолжается до тех пор, пока не наступит критическое условие гелеобразования. Кинетический анализ данной схемы образования СР полимеров (при допущениях равенства всех констант сополимеризации единицы и запрета реакции радикала с «подвешенной» двойной связью, принадлежащих одной макромолекуле) позволил получить формулы для среднечисленной (6) и средневесовой степеней (7) полимеризации макромолекул, образующихся до геле-точки ( $[M]_0$  — начальная концентрация всех двойных связей;  $C$  — конверсия двойных связей;  $[RX]_0$  — начальная концентрация агента «живой» полимеризации;  $[RX]_i$  — концентрация «живых» ППЦ, принадлежащих макромолекулам, состоящим из  $i$  ППЦ (8)).

Также были получены формулы для средней плотности разветвления  $f_b$  (9), количества узлов  $J_{pol}$  (10), «живых» концов  $RX_{pol}$  (11) и «подвешенных» двойных связей  $(M'_2)_{pol}$  (12), приходящихся на одну макромолекулу, и массовой доли макромолекул, состоящих из  $i$  ППЦ (13). Условием гелеобразования является достижение средневесовой степенью полимеризации бесконечного значения. Используя

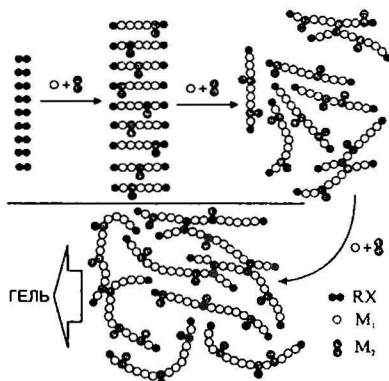


Рис. 1. Схема роста полимерной цепи при «живой» трехмерной РП.

$$P_n = \frac{[M]_0 C}{[RX]_0 - [M_2]_0 C^2} \quad (6)$$

$$P_w = \frac{[M]_0 C}{[RX]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} i [RX]_i \quad (7)$$

$$[RX]_i = \frac{i^{i-1} [RX]_0}{i!} \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1} e^{-\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \quad (8)$$

$$f_b = \frac{2[M_2]_0 C}{[M]_0} \quad (9)$$

$$J_{pol} = \left( \frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1} \quad (10)$$

$$RX_{pol} = \left( 1 - \frac{[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{-1} = 1 + J_{pol} \quad (11)$$

$$(M'_2)_{pol} = 2 \frac{(1-C)}{C} \left( \frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1} \quad (12)$$

$$\frac{[RX]_i}{[RX]_0} = \frac{i^{i-1}}{i!} \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1} \left( \frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} e^{-\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \right)^i \quad (13)$$

$$C_g = \sqrt{\frac{[RX]_0}{2[M_2]_0}} \quad (14)$$

признак Даламбера на сходимость ряда (7), было получено выражение для критической конверсии гелеобразования  $C_g$  (14), полностью совпадающее с уравнением, полученным в работах Иржака и Королева при использовании иного расчетного аппарата, также основывающемся на кинетическом подходе. В то же время формула (13) идентична уравнению, следующему из теории Флори-Штокмайера, при  $\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} = \gamma$ , где  $\gamma$  – это индекс сшивки, введенный

Флори. Условие  $\gamma = 1$  является критическим и соответствует гелеобразованию. То есть кинетический и статистический подходы приводят к одинаковым выражениям для определения геле-точки при «живой» трехмерной РП.

*Прогнозирование результатов синтеза СР полимеров.*

Полученные формулы позволяют прогнозировать результаты синтеза СР полимеров, образующихся по механизму «живой» трехмерной РП. Из уравнений (9) и (14) следует, что для получения СР полимеров концентрация агента «живой» полимеризации должна быть высокой, а концентрация дивинильного соединения должна быть оптимальной, чтобы с одной стороны полимерный продукт получался с максимальным выходом (уменьшение концентрации  $M_2$  и, следовательно, увеличение  $C_g$ ), а с другой, чтобы параметр  $f_b$  образующихся макромолекул имел достаточно высокое значение (увеличение концентрации  $M_2$ ), при котором они уже обладают свойствами СР полимеров.

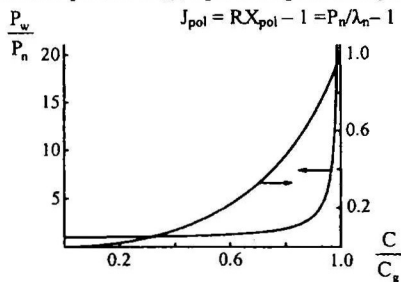


Рис. 2. Зависимость среднечисленной и средневесовой степеней полимеризации, показателя полидисперсности, средних количеств узлов и «живых» концов, приходящихся на одну макромолекулу, от конверсии.  $\lambda_n = \frac{[M_2]_0 C}{[RX]_0}$  – степень полимеризации ППЦ.

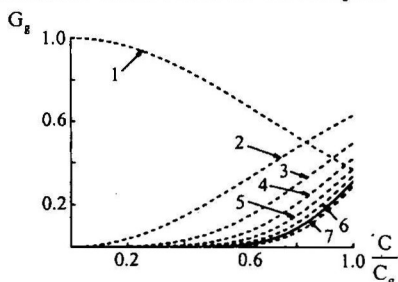


Рис. 3. Массовая доля макромолекул с фактором Зимма  $g = 1$  (1),  $g < 0.8$  (2),  $g < 0.69$  (3),  $g < 0.618$  (4),  $g < 0.567$  (5),  $g < 0.525$  (6),  $g < 0.493$  (7), в составе полимерного продукта, образующегося при «живой» трехмерной РП. Расчет по формуле (13).

Приближение к критической конверсии гелеобразования сопровождается увеличением полидисперсности макромолекул (рис. 2), показатель полидисперсности резко увеличивается после конверсии  $\sim 0.8C_g$ , начиная с которой фактически и происходит образование СР полимеров. Равенство количества узлов и полимерных молекул в полимеризующейся системе

( $J_{\text{pol}} = 1$ ), по мнению автора, является физическим смыслом условия гелеобразования и может служить для определения теоретической геле-точки без необходимости расчета ММР полимера.

Был сформулирован критерий сверхразветвленности – считать СР такие макромолекулы, для которых фактор Зимма  $g < 0.5$ , то есть квадрат радиуса инерции разветвленной макромолекулы меньше как минимум вдвое квадрата радиуса инерции линейной макромолекулы с той же молекулярной массой, что характерно для макромолекул, состоящих не менее, чем из семи ППЦ. Показано, что массовая доля СР макромолекул (рис. 3, кривая 7), образующихся методом «живой» трехмерной РП, не может превышать трети от всего полимерного продукта.

### 3.1.2. Режим «живых» цепей при радикальной полимеризации стирола

О режиме «живых» цепей при РП можно говорить лишь в том случае, когда доля «мертвых» цепей не велика вплоть до высоких конверсий. В работе получено уравнение (15), позволявшее оценить условия, при которых РП стирола с дополнительным самоиницированием при  $120^\circ\text{C}$  ( $W_i = 2 \times 10^{-7}$  моль/л с) будет протекать в режиме «живых» цепей, а именно содержание «мертвых» цепей не будет превышать 10% вплоть до конверсии 80% (рис. 4). Данные требования выполняются при концентрациях агента «живой» полимеризации – алкоксиамина, превышающих 0.2 моль/л.

$$W_i = - \frac{\varepsilon_{\text{max}}^2 k_p^2 [RX]_0^2}{4 (\ln(1 - C_{\text{lim}}))^2 k_t} \quad (15)$$

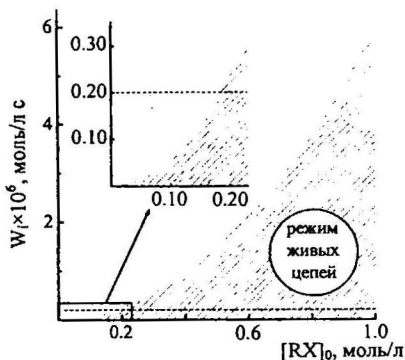


Рис. 4. Диаграмма режима РП. Пунктирная линия соответствует скорости термического самоиницирования СТ при  $120^\circ\text{C}$ .

### 3.1.3. Кинетические особенности «живой» радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина

Кинетический анализ схемы «живой» РП (1) – (5) приводит к уравнению для скорости полимеризации  $W/[M] = k_p \sqrt{W_i/k_t}$  (свойственному и для обычной РП), из которого следует, что скорость «живой» РП не должна зависеть от концентрации агента «живой» полимеризации – алкоксиамина. Нулевой порядок по концентрации алкоксиамина подтверждается и экспериментальными данными, в которых  $[RX]_0$  не превышает  $5 \times 10^{-2}$  моль/л.

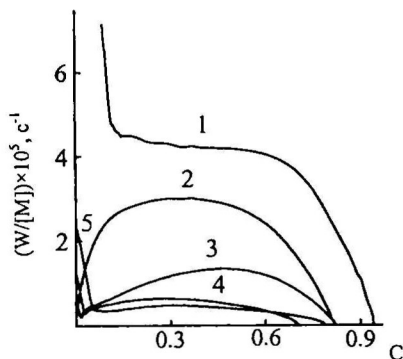


Рис. 5. Кинетика «живой» РП СТ при 120°C,  $[TEMPO]_0 \times 10^2 = 0.9$  (1), 4.4 (2), 21.7 (3), 43.5 (4) и 87.0 моль/л (5);  $[TEMPO]_0/[PB]_0 = 1.2$ .

слабого ингибитора  $R^* + Y \xrightarrow{k_i} P$ . Учет данной реакции при кинетическом анализе приводит к уравнению (16) ( $\beta$  – доля ТЕМПО, превратившегося в продукт  $Y$ ,  $[Y] = \beta[X]_0$ ), в координатах которого экспериментальные данные хорошо спрямляются (рис. 6), откуда вычислены значения скорости термического самоиницирования стирола  $W_i = 2.51 \times 10^{-7}$  моль/л с и  $k_p \beta = 49.3$  л/моль с.

Таблица 1. Исходные концентрации ТЕМПО и ПБ, расчетные и экспериментальные молекулярно-массовые характеристики ПС.  $T = 120^\circ C$ .

№	$[TEMPO]_0 \times 10^2$ , моль/л	$[PB]_0 \times 10^2$ , моль/л	$M_{расч}$ , кДа**	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$\frac{M_w}{M_n}$
0	0	1.1*	—	118	346	2.91
1	0.9	0.7	100	60	116	1.93
2	4.4	3.6	20	18	27	1.50
3	21.7	18.1	4	4.6	6.5	1.41
4	43.5	36.3	2	4.4	6.3	1.43
5	87.0	72.5	1	1.7	2.1	1.24

\* Температура полимеризации 60°C.

\*\* кДа – килодальтон

Предположительно ингибирующее действие могут оказывать присутствующие в системе алкоксиамин  $R'' + R^*X \xrightarrow{k_{RX}} R' - R'' + X^*$  и гидроксилмин  $R^* + NH \xrightarrow{k_{NH}} RN + X^*$ , который образуется по реакции внутримолекулярного диспропорционирования алкоксиамина  $RX \xrightarrow{k_i} R'' + NH$ . Кинетический анализ

Так как для получения СР полимеров требуются более высокие концентрации агента «живой» полимеризации, была изучена кинетика «живой» РП стирола в условиях широкого варьирования концентрации алкоксиамина, образующегося in situ из ПБ и ТЕМПО (рис. 5). ММР образующихся полимеров указывают на реализацию режима «живых» цепей (табл. 1).

В работе обнаружена зависимость скорости полимеризации от концентрации  $[TEMPO]_0$ , которая объяснена в рамках гипотезы о вторичном ингибировании, когда некий продукт реакции  $Y$  играет роль

схемы «живой» РП с учетом этих реакций дает уравнения для скорости полимеризации (17) и (18), соответственно.

Результаты математического моделирования кинетики «живой» РП стирола (при термическом самоинициировании СТ по механизму Майо) с учетом реакций вторичного ингибирования свидетельствуют что и алкоксиамин, и гидроксиламин могут, снижать стационарную скорость полимеризации (рис. 7 и 8, соответственно). Сравнивая возможные варианты

вторичного ингибирования «живой» РП стирола, трудно отдать предпочтение какому-либо из них, тем более, что в полимеризующей системе могут иметь место обе реакции.

$$\frac{1}{W/[M]} = \frac{1}{k_p \sqrt{W_i/k_t}} + \frac{k_i \beta [X]_0}{k_p W_i} \quad (16)$$

$$\frac{1}{W/[M]} = \frac{1}{k_p \sqrt{W_i/k_t}} + \frac{k_{RX} [X]_0}{k_p W_i} \quad (17)$$

$$\frac{1}{W/[M]} = \frac{1}{k_p \sqrt{W_i/k_t}} + \frac{\beta k_{HX} [X]_0}{k_p W_i} \quad (18)$$

$$\text{при } \beta = \frac{1}{[R \cdot] \frac{k_{HX}}{k'_d} + 1}$$

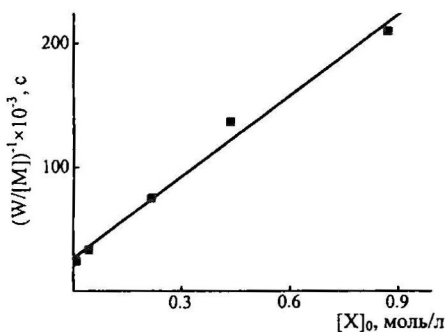


Рис. 6. Зависимость экспериментальной стационарной скорости полимеризации СТ от начальной концентрации ТЕМПО в координатах уравнения (16).

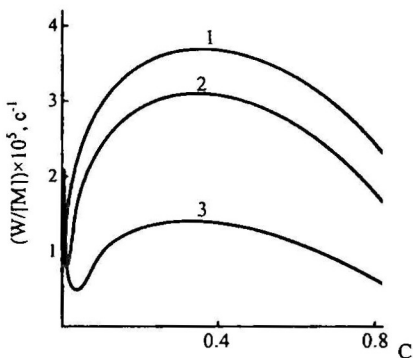


Рис. 7. Результаты математического моделирования кинетики «живой» РП стирола с учетом реакции вторичного ингибирования алкоксиамином при  $[RX]_0 = 0.0087$  (1),  $0.087$  (2) и  $0.87$  моль/л (3).  $k_{RX} = 49.3$  л/моль с.

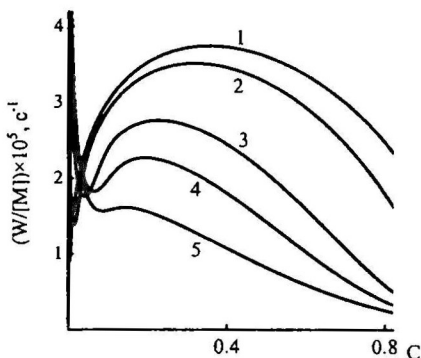


Рис. 8. Результаты математического моделирования кинетики «живой» РП стирола с учетом реакции вторичного ингибирования гидроксиламином при  $k_{HX} = 70$  л/моль с и  $[RX]_0 = 0.0087$  (1),  $0.1$  (2),  $0.5$  (3) и  $0.87$  моль/л (4) и при  $k_{HX} = 140$  л/моль с и  $[RX]_0 = 0.87$  моль/л (5).  $k'_d = 1.1 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>



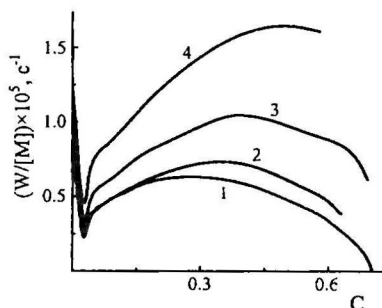
### 3.1.4. Синтез сверхразветвленных полимеров методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации и изучение их свойств

**Таблица 2.** Исходные концентрации реагентов при синтезе СР ПС.  $T = 120^{\circ}\text{C}$ .

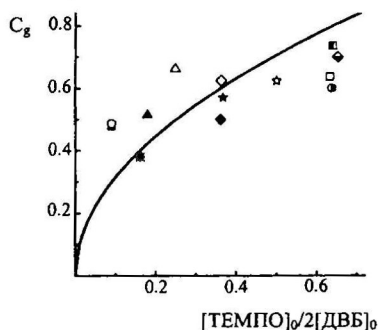
№	$\frac{[\text{ТЕМПО}]_0}{[\text{ДВБ}]_0}$	$[\text{ТЕМПО}]_0$ , моль/л	$[\text{ПБ}]_0$ , моль/л	$[\text{ДВБ}]_0$ , моль/л	$[\text{СТ}]_0$ , моль/л	$[\text{ЭВБ}]_0$ , моль/л
1		0.20	0.17	1.10	5.97	1.09
2	0.18	0.30	0.25	1.67	4.56	1.64
3		0.40	0.33	2.22	3.18	2.19
4	0.50	0.20	0.17	0.40	7.71	0.39
5		0.40	0.33	0.81	6.70	0.80
6	1.28	0.20	0.17	0.16	8.32	0.15
7		0.40	0.33	0.32	7.93	0.31

Кинетические кривые «живой» РП стирола в присутствии и отсутствие ДВБ (рис. 9) имеют одинаковый характер, но с увеличением доли ДВБ растет как скорость полимеризации, так и темп ее увеличения по ходу процесса. Причиной тому может служить повышенная реакционная способность «подвешенных» двойных связей.

Увеличение критической конверсии гелеобразования с ростом  $[\text{ТЕМПО}]_0/[\text{ДВБ}]_0$  подчиняется теоретическим закономерностям (рис. 10). Небольшое превышение экспериментальной  $C_g$  над теоретической величиной вероятнее всего связано с тем, что даже в режиме «живых» цепей полностью избежать реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) не удастся.



**Рис. 9.** Типичные кинетические кривые «живой» радикальной сополимеризации СТ и ДВБ при  $120^{\circ}\text{C}$ , проводимой в условиях опыта 4 табл. 1 (1); опытов 7 (2), 5 (3) и 3 табл. 2 (4).



**Рис. 10.** Зависимость теоретической (сплошная линия) и экспериментальной (точки) критических конверсий гелеобразования  $C_g$  от соотношения ТЕМПО и ДВБ в исходной смеси.

Полимеры, полученные при тех же условиях, но с остановкой процесса за час до момента гелеобразования, имеют более широкое ММР (табл. 3), чем

полимеры, полученные при подобных условиях, но в отсутствие ДВБ, то есть полимерный продукт содержит макромолекулы с высокой степенью разветвленности. Данный вывод подтверждают хроматографические кривые с мультимодальным распределением, на которых каждый пик характеризует макромолекулы с определенным количеством ППЦ. Из вискозиметрических данных следует (табл.3), что характеристическая вязкость СР ПС ниже  $[\eta]$  линейных ПС той же молекулярной массы, что связано с уменьшением гидродинамического радиуса СР ПС. Константа Хаггинса  $k'$ , наоборот, больше в 2–3 раза, что указывает на ухудшение термодинамической совместимости СР ПС с толуолом вследствие уменьшения энтропии СР ПС из-за ограничения свободы перемещения участков полимерной цепи относительно друг друга.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые и вязкостные (толуольный раствор,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ) характеристики разветвленных ПС (номера полимеров соответствуют условиям их синтеза в табл. 2)

№	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	$[\eta] \times 10^2$ , (г/100 мл) $^{-1}$	$k'[\eta]^2 \times 10^2$ , (г/100 мл) $^{-2}$	$k'$
1	6.95	18.45	2.65	5.47	0.63	2.11
2*	6.20	13.90	2.24	6.86	1.10	2.34
2	8.45	29.65	3.51	4.58	0.35	1.67
3	4.30	15.40	3.58	4.53	0.29	1.41
4*	3.30	4.40	1.33	4.82	0.27	1.16
5	4.75	13.40	2.82	6.19	0.20	0.52
6	10.10	13.15	1.30	5.95	0.43	1.21
7	5.45	18.30	3.36	6.89	0.55	1.16

\* – полимеризация остановлена раньше, чем за час до геле-точки.

Таким образом, теоретически и экспериментально изучен процесс образования СР полимеров методом «живой» трехмерной РП на примере сополимеризации СТ с ДВБ в присутствии алкоксиамина в качестве агента «живой» полимеризации. Получены теоретические выражения, позволяющие прогнозировать  $S_g$  и параметры синтезируемых СР полимеров; предложен физический смысл условия гелеобразования. Обнаружена зависимость скорости «живой» РП стирола от начальной концентрации ТЕМПО. Синтезированы и исследованы ПС разной степени разветвленности. Показано, что экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с теорией.

### 3.2. Трехмерная радикальная полимеризация в присутствии ингибиторов

Применение ингибиторов является одним из способов регулирования длины полимерной цепи  $P_n = \frac{k_p[M]}{k_t[Y]}$ .

### 3.2.1. Теоретический расчет структуры сверхразветвленных полимеров, образующихся методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии ингибиторов

В случае необратимого ингибирования ППЦ практически мгновенно приобретает свое конечное значение. В присутствии разветвляющего мономера ППЦ также имеют «подвешенные» двойные связи, которые могут реагировать с радикалом другой зародившейся цепи, образуя узел сшивки.

Кинетический анализ схемы образования СР полимеров при трехмерной РП в присутствии ингибиторов позволил получить формулы для среднечисленной степени полимеризации

$$P_n = \frac{[M]_0 C}{[Y]_0 \left( 1 - (1-C)^{\frac{k_p}{k_t}} \right) - [M_2]_0 C^2} \quad (19)$$

$$f_b = \frac{2[M_2]_0}{[M]_0} C \quad (20)$$

$$J_{pol} = \left[ \frac{[Y]_0 \left( 1 - (1-C)^{\frac{k_p}{k_t}} \right)}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right]^{-1} \quad (21)$$

макромолекул в предгелевый период (19), средней плотности разветвления (20), количества узлов (21) и «подвешенных» двойных связей (22), приходящихся на одну макромолекулу. На основании подобия выражений,

$$(M_2)_{pol} = 2 \frac{(1-C)}{C} \left( \frac{[Y]_0}{[M_2]_0 C^2} \left( 1 - (1-C)^{\frac{k_p}{k_t}} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (22)$$

полученных для «оживой» и ингибированной трехмерной РП, сделано предположение, что в варианте ингибированной трехмерной РП также будут образовываться СР полимеры, весовая доля которых не превышает трети от всего полимерного вещества, а момент гелеобразования определяется равенством количества узлов и полимерных

$$C_g = \frac{k_p[Y]_0}{2k_t[M_2]_0} \quad (23)$$

молекул  $J_{pol} = 1$ . Тогда из уравнения (21) следует, что при  $C < 0.1$  критическая конверсия гелеобразования определяется формулой (23). Анализ уравнения (23) показывает, что для получения СР полимеров при высокой  $C_g$  необходимо либо увеличивать концентрацию ингибитора, либо варьировать силу ингибитора  $k_p/k_t$ . Одним из способов изменения силы ингибитора является метод подмены радикала-носителя цепи (добавление небольшого количества мономера, для которого константа скорости ингибирования данным ингибитором выше по сравнению с основным мономером).

### 3.2.2. Ингибированная п-бензохиноном (со)полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля и стирола

Константа ингибирования  $k_i/k_p$  п-бензохиноном полимеризации СТ на порядок выше, чем полимеризации метакрилатов. Было изучено влияние небольших добавок СТ на кинетические параметры ингибированной БХ радикальной полимеризации ДМТЭГ. Пользуясь уравнением (24), из кинетических кривых (рис. 11) определили параметры ингибирования –

константу ингибирования и стехиометрический коэффициент ингибирования  $\mu$ .

Величина  $k_y/k_p$  (рис. 12) в соответствии с теорией зависит только от содержания стирола в смеси. Причиной заниженных по сравнению с теоретическим значений стехиометрического коэффициента ингибирования  $\mu$  (рис. 13) является протекание реакции регенерации цепи семихиноидным радикалом по двойной связи мономера  $RY^* + M \xrightarrow{k_y} RYR^*$ , которая конкурирует с реакцией семихиноидного радикала с полимерным радикалом  $RY^* + R^* \xrightarrow{k_p} RYR$ . Тюдеш, изучавший данную проблему, высказал гипотезу «горячих» радикалов, предполагающую повышенную реакционную способность семихиноидного радикала ( $k_y$  должна быть соизмерима с  $k_p$ ). В рамках данной

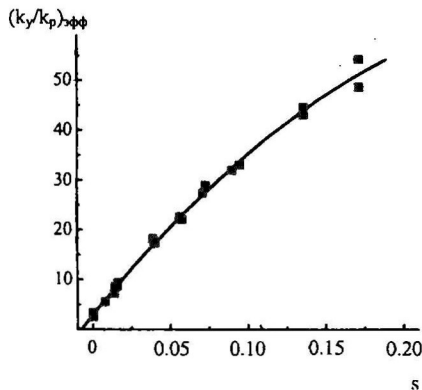


Рис. 12. Зависимость эффективного отношения  $(k_y/k_p)_{\text{эфф}}$  при ингибированной БХ сополимеризации ДМТЭГ со СТ от доли двойных связей СТ.  $[АИБН]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[БХ]_0 = 2.6 \times 10^{-4} - 2.1 \times 10^{-3}$  моль/л.

$$\left( \frac{W}{[M]} \right)^{-1} = \frac{\mu k_y [Y]_0}{k_p W_i} - \frac{k_y}{k_p} t \quad (24)$$

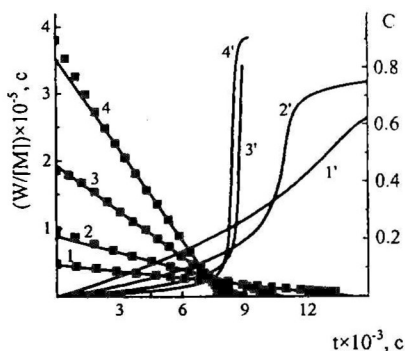


Рис. 11. Кинетические кривые ингибированной сополимеризации ДМТЭГ со стиролом в координатах  $\left( \frac{W}{[M]} \right)^{-1} - t$  (1 — 4) и «C — t» (1' — 4') при доле двойных связей стирола  $s = 0$  (1, 1'), 0.015 (2, 2'), 0.056 (3, 3'), 0.136 (4, 4').  $[АИБН]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л;  $[БХ]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л.  $T = 60^\circ \text{C}$ .

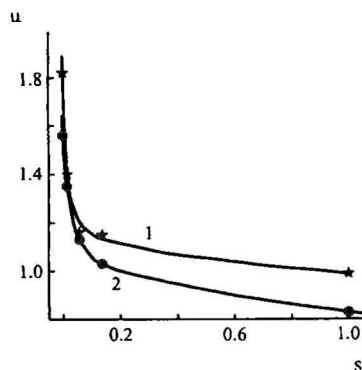


Рис. 13. Зависимость стехиометрического коэффициента  $\mu$  от содержания стирола при концентрациях  $[БХ]_0 = 0.5 \times 10^{-3}$  (1),  $1 \times 10^{-3}$  моль/л (2).

гипотезы были объяснены заниженные значения  $\mu$ . Обнаруженная нами зависимость величины  $\mu$  от условий эксперимента (рис. 12) не может быть объяснена в соответствии с гипотезой о «горячих» радикалах. Кинетический анализ схемы ингибированной п-бензохиноном РП с учетом реакции регенерации цепи позволил получить уравнение для скорости ингибированной полимеризации (25).

То есть стехиометрический коэффициент ингибирования определяется соотношением (27) и  $\mu < 2$  при  $\psi \neq 0$ . Выразив  $\psi$  через  $\mu$ , на основе экспериментальных данных построили зависимость  $\psi$  от  $\sigma = [M] \frac{2k_y[Y]}{W_i}$  (рис.

$$W = \frac{k_p[M]W_i}{2k_y[Y]} \left( 1 + \frac{2\psi}{1 + 2\sqrt{\psi}} \right) \quad (25)$$

$$\text{где } \psi = \frac{k_{ry}[M]}{k_{ty}} \cdot \frac{2k_y[Y]}{W_i} \quad (26)$$

$$\mu = \frac{2}{1 + 2\sqrt{\psi}} \quad (27)$$

14), графическое дифференцирование которой, как следует из уравнения (26), дает зависимость отношения констант скорости реакций регенерации и обрыва цепи семихиноидным радикалом  $k_{ty}/k_{ry}$  от величины  $\sigma$  (рис. 14). То есть при  $k_{ty} \approx 10^7$  л/(моль с) константа скорости реакции регенерации цепи семихиноидным радикалом по двойной связи ДМТЭГ и СТ равны, соответственно,  $1.6 \times 10^{-2}$  л/(моль с) и  $0.2 \times 10^{-2}$  л/(моль с), что существенно ниже  $k_p$ . Математическое моделирование кинетики ингибированной БХ полимеризации ДМТЭГ и СТ с учетом реакции регенерации цепи подтверждает, что, несмотря на малые значения константы скорости регенерации цепи семихиноидным радикалом, эта реакция может оказывать существенное влияние на величину стехиометрического коэффициента ингибирования  $\mu$ .

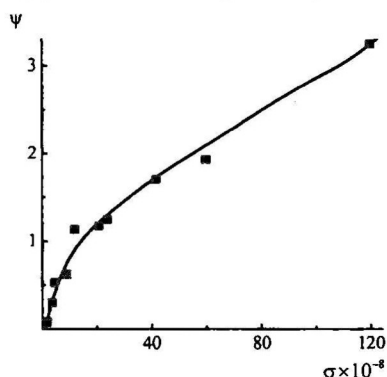


Рис. 14. Зависимость  $\psi=f(\sigma)$ , построенная на основе экспериментальных данных

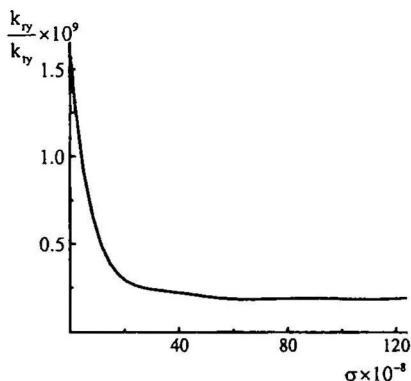


Рис. 15. Дифференциальная кривая, графически вычисленная по зависимости  $\psi=f(\sigma)$ , представленной на рис. 14.

Таким образом, разработан математический аппарат для прогнозирования результатов синтеза СР полимеров методом ингибированной трехмерной РП. Показано, что условие гелеобразования, выведенное в разделе 3.1.1 для «живой» трехмерной РП, применимо и в данном случае. Предложен способ гибкого регулирования критической конверсии гелеобразования при ингибированной трехмерной РП с целью повышения выхода СР полимера, основанный на методе подмены радикала-носителя цепи. При этом увеличение критической конверсии гелеобразования в 10 раз возможно добавлением 10% (мольных) СТ к ДМТЭГ.

### 3.2. О применимости теории Флори-Штокмайера к трехмерной радикальной полимеризации

Существует мнение, что теория Флори-Штокмайера, базирующаяся на статистическом подходе, приводит к ошибочному определению теоретической гель-точки при трехмерной РП. В предыдущих разделах показано, что формулы, полученные на основе кинетического подхода, аналогичны закономерностям теории Флори-Штокмайера, но это лишь косвенное подтверждение применимости этой теории к описанию трехмерной РП.

На основании обобщенных уравнений теории Флори-Штокмайера в работе выведены уравнения для определения критической конверсии гелеобразования при обычной, ингибированной и «живой» трехмерной РП, абсолютно идентичные выражениям, полученным в работах Иржака и Королева с применением математического аппарата, базирующегося на кинетических закономерностях.

$$C_{гел}^{об} = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{W_1 k_t}}{k_p 2[M_1]_0}; \quad C_{гел}^{инг} = \frac{1}{2} \frac{k_t [Y]_0}{k_p 2[M_2]_0}; \quad C_{гел}^{жв} = \sqrt{\frac{[RX]_0}{2[M_1]_0}};$$

Таким образом, в данном разделе показано, что теория Флори-Штокмайера может использоваться для описания трехмерной РП без каких-либо ограничений.

### 3.4. Трехмерная радикальная полимеризация в присутствии кислорода

Реакция молекулярного кислорода с растущим полимерным радикалом  $R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_y} RO_2^\bullet$  идет с очень высокой константой скорости  $k_y = (2 - 3) \times 10^9$  л/моль с. Образующийся пероксильный радикал может оборвать рост еще одной полимерной цепи  $RO_2^\bullet + R^\bullet \xrightarrow{k_{tr}} RO_2R$ , чем и объясняется ингибирующее действие кислорода на РП. Однако пероксильный радикал может и регенерировать рост полимерной цепи в результате его реакции с двойной связью винилового мономера  $RO_2^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr}} RO_2R^\bullet$ , то есть в данной реакции кислород выступает в роли сомономера, и полимерная цепь может содержать пероксидные группы. Кроме того, пероксильный радикал способен отщеплять атом водорода от углеводородов  $RO_2^\bullet + R'H \xrightarrow{k_{tr}} RO_2H + R'^\bullet$ , образуя на конце

полимерной цепи гидропероксидную группу. При этом происходит обрыв материальной цепи и продолжение кинетической (передача цепи). Пероксидные и гидропероксидные группы при умеренных температурах гомолитически распадаются и фактически выступают в роли инициаторов РП.

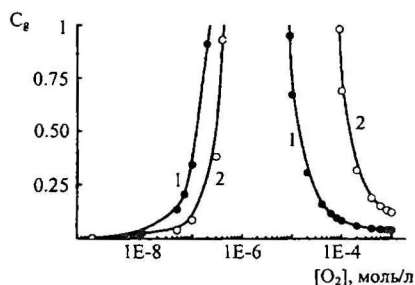
Синтез СР полимеров методом трехмерной РП в присутствии растворенного кислорода обладает двумя преимуществами. Во-первых, отсутствует необходимость использования в больших количествах дорогостоящих реагентов (агенты передачи цепи, агенты «живой» полимеризации, ингибиторы и др.) – ограничителей роста ППЦ. Кислород является сравнительно дешевым реагентом. Во-вторых, образующиеся макромолекулы будут иметь в своей структуре различные кислородсодержащие группы (гидропероксидные, пероксидные, гидроксильные, альдегидные и др.). То есть в процессе синтеза СР полимеров происходит и их функционализация.

#### **3.4.1. Кинетическое моделирование структуры сверхразветвленных полимеров, образующихся методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода**

Кинетическая схема трехмерной РП в присутствии кислорода составлена на основе литературных данных и содержит ~ 100 элементарных реакций (численные значения констант скорости всех реакций взяты из литературных источников). В схему включены как обычные для трехмерной РП реакции, так и специфические реакции цепного окисления углеводородов. Система кинетических дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех компонентов рассматриваемой схемы, решалась численно при условии, что концентрация растворенного кислорода не изменяется по ходу реакции, то есть окислительная полимеризация виниловых мономеров происходит в кинетическом режиме. Были рассмотрены два типа виниловых мономеров: стиролоподобные (СТ, ДВБ и др.) и метакриловые (метилметакрилат, диметакрилаты и др.). Для определения критической конверсии гелеобразования использовали условие  $J_{pol} = 1$ . В момент, соответствующий данному условию, проведено сравнение структурных параметров образующихся полимеров: среднего количества мономерных звеньев в составе макромолекулы  $P_n$ , средней плотности разветвления  $f_b$ , средних количеств «подвешенных» двойных связей  $(M'_2)_n$ , «подвешенных» эпоксидных групп  $(EP')_n$ , перекисных групп  $(PG)_n$ , приходящихся на макромолекулу, а также относительного содержания функциональных групп на концах ППЦ (нефункционализированных  $z_{af}$ , гидропероксидных  $ROOH$ , гидроксильных  $Z_{OH}$ , альдегидных  $Z_{C=O}$ , а также кислородсодержащих групп  $z_o$ , которые образуются при распаде полимерных пероксидов). Далее рассмотрено влияние условий проведения процесса на вышеперечисленные параметры.

*Влияние стационарной концентрации растворенного кислорода и температуры*

При окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров имеет место инверсионная зависимость критической конверсии гелеобразования от концентрации растворенного кислорода (рис. 16). До переходной области кислород играет роль типичного ингибитора, с увеличением его концентрации длина ППЦ уменьшается и, как следствие, растет  $C_g$ . В переходной области образуются такие короткие ППЦ, которые даже при полной конверсии двойных связей не способны зашиваться в непрерывную полимерную сетку. После переходной области кислород все в большей мере выступает в роли сомономера, поэтому с увеличением его концентрации длина ППЦ растет, а  $C_g$  падает.



**Рис. 16.** Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от стационарной концентрации растворенного кислорода для  $T_1 = 58^\circ\text{C}$  (1) и  $T_2 = 95^\circ\text{C}$  (2).  $[I]_0 = 0.01$  моль/л при  $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ,  $[M_2]_0 = 3$  моль/л,  $[M_1]_0 = 0$  моль/л. Здесь и при дальнейших расчетах  $[RH]_0 = 10$  моль/л.

**Таблица 4.** Структурные параметры полимеров, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при различных температурах и концентрациях кислорода ( $[I]_0 = 0.01$  моль/л при  $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ,  $[M_2]_0 = 3$  моль/л,  $[M_1]_0 = 0$  моль/л,  $[RH]_0 = 10$  моль/л)

[O <sub>2</sub> ], моль/л	T, °C	P <sub>n</sub>	f <sub>b</sub>	(PG) <sub>n</sub>	(M' <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(EP') <sub>n</sub>	Содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	Z <sub>OH</sub>	Z <sub>af</sub>	Z <sub>O</sub>	Z <sub>C=O</sub>		
1×10 <sup>-3</sup>	58	50.8	0.04	50.6	48.7	0.0	39.5	7.7	49.4	1.1	2.3
1×10 <sup>-3</sup>	95	17.3	0.12	16.4	14.7	0.1	27.2	13.7	40.6	18.0	0.5
4×10 <sup>-4</sup>	58	44.0	0.05	43.3	41.4	0.0	34.1	13.4	49.4	1.1	2.0
4×10 <sup>-4</sup>	95	12.2	0.16	10.9	9.2	0.2	19.7	21.9	41.3	16.6	0.5
1×10 <sup>-4</sup>	58	26.4	0.08	25.1	23.2	0.1	20.8	27.5	49.3	1.2	1.2
1×10 <sup>-4</sup>	95	4.9	0.41	3.3	1.2	0.6	10.7	29.2	39.5	20.1	0.5
4×10 <sup>-5</sup>	58	15.4	0.13	13.7	11.7	0.2	12.4	36.3	49.3	1.3	0.7
1×10 <sup>-5</sup>	58	5.9	0.34	3.9	1.4	0.8	6.0	42.2	48.2	3.2	0.4
3×10 <sup>-7</sup>	95	8.6	0.23	0.1	4.2	0.6	1.2	48.7	49.9	0.2	0.0
1×10 <sup>-7</sup>	58	9.4	0.21	0.2	4.9	0.1	0.9	48.9	50.1	0.0	0.1
1×10 <sup>-9</sup>	58	18.6	0.11	0.2	14.3	0.2	0.1	49.6	50.3	0.0	0.0
1×10 <sup>-9</sup>	95	51.8	0.04	0.1	47.9	0.1	2.6	47.1	50.3	0.0	0.0



Увеличение температуры до переходной области приводит к падению  $C_g$ , так как увеличивается константа скорости роста цепи при неизменной константе скорости ингибирования кислородом и, как следствие, увеличивается длина ППЦ. После переходной области повышение температуры оказывает обратное действие. В этой области концентрации кислорода полимерные цепи представляют собой практически чередующийся сополимер кислорода с мономером (табл. 4, ср. значения  $P_n$  и  $(PG)_n$ ), поэтому с увеличением температуры повышается вероятность распада уже сформировавшейся ППЦ, что ведет к уменьшению средней длины ППЦ и, соответственно, к увеличению  $C_g$ . До переходной области образующиеся полимеры практически не содержат пероксидных групп. Плотность разветвления  $f_b$  увеличивается при приближении к переходной области с обеих сторон. Одна половина всех концов ППЦ не содержит кислородсодержащих групп (табл. 4, кол.  $z_{at}$ ). Другая поделена в основном между гидропероксидными и гидроксильными группами, а при высокой температуре примерно пятую часть составляют концы, имеющие кислородсодержащие группы, образующиеся при распаде пероксидных групп. С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации стиролоподобных мономеров падает, но только до достижения переходной области. Дальнейшее увеличение  $[O_2]$  не оказывает влияния на скорость полимеризации.

При окислительной полимеризации диметакрилатов зависимость критической конверсии гелеобразования от концентрации растворенного кислорода не имеет переходной области, после которой  $C_g$  начинает снижаться с ростом  $[O_2]$ . Причиной тому служит низкая константа скорости реакции пероксильного радикала с двойной связью мономера. В допереходной области зависимость кинетических и структурных параметров от концентрации кислорода и температуры такая же, как и для стиролоподобных мономеров.

*Влияние начальной концентрации дивинильного соединения  $M_2$*

Расчет влияния других параметров на процесс синтеза СР полистиролов выполнялся при  $[O_2] = 1 \times 10^{-3}$  моль/л, то есть в послепереходной области. Величина  $C_g$  обратно пропорциональна концентрации дивинильного мономера и для температур 58 и 95°C определяется соответственно уравнениями  $C_g^{58} = 10^{-0.9} [M_2]_0^{-1.0}$  и  $C_g^{95} = 10^{-0.5} [M_2]_0^{-1.0}$  (ср. с уравнением (23)).

Для метакриловых мономеров исследование проводили при  $[O_2] = 3 \times 10^{-7}$  моль/л. Величина  $C_g$  при этих условиях имеет более сильную зависимость от начальной концентрации диметакрилата  $C_g^{95} = 10^{-0.3} [M_2]_0^{-1.6}$ .

Для обоих типов мономеров с уменьшением  $[M_2]_0$  при  $[M_1]_0 = 0$  моль/л плотность разветвления образующихся полимеров должна увеличиваться, а скорость полимеризации уменьшаться.

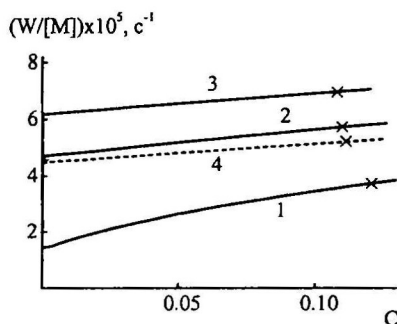
*Влияние начальной концентрации моновинильного соединения  $M_1$*

Замена части растворителя на моновинильное соединение при постоянстве остальных начальных параметров не оказывает влияния на

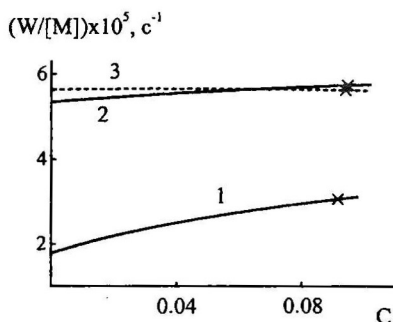
величину критической конверсии гелеобразования, но с увеличением относительного содержания  $M_1$  происходит уменьшение плотности разветвления, количества «подвешенных» двойных связей и увеличение скорости полимеризации. На содержание функциональных групп на концах ППЦ изменение концентрации моновинильного мономера не оказывает влияния.

#### *Влияние природы и начальной концентрации инициатора*

Изменение природы (инициаторы с различной константой скорости распада) и начальной концентрации инициатора не оказывает влияния ни на величину критической конверсии гелеобразования, ни на структурные параметры образующихся полимеров. Но с увеличением скорости инициирования и в случае стиролоподобных мономеров (рис. 17), и в случае метакрилатов (рис. 18) происходит увеличение скорости полимеризации.



**Рис. 17** Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при  $[I]_0 = 0.01$  (1),  $0.11$  (2),  $0.19$  моль/л (3) и  $k_t = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , а также при  $[I]_0 = 0.01$  моль/л и  $k_t = 1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (4).  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[M_2]_0 = 3$  моль/л,  $[M_1]_0 = 0$  моль/л. Крестиками показан момент гелеобразования.



**Рис. 18.** Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при  $[I]_0 = 0.01$  (1),  $0.09$  моль/л (2) и  $k_t = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , а также при  $[I]_0 = 0.01$  моль/л и  $k_t = 1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (3).  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$  моль/л,  $[M_2]_0 = 3$  моль/л,  $[M_1]_0 = 0$  моль/л. Крестиками показан момент гелеобразования.

Представленные выше теоретические закономерности позволяют сформулировать рекомендации для практической реализации синтеза СР полимеров предложенным способом.

Чтобы обеспечить высокий выход полимерного продукта, концентрацию растворенного кислорода необходимо поддерживать близкой к переходной области (для стиролоподобных мономеров) или к предельной  $[O_2]$  (для метакрилатов). При полимеризации стиролоподобных мономеров при  $[O_2]$  до переходной области будут образовываться преимущественно карбоцепи, при  $[O_2]$  после переходной области — цепи с перемежающимися мономерными и пероксидными звеньями.

Разбавление дивинильного мономера обоих типов растворителем позволяет увеличивать как выход полимера (обратно пропорционально концентрации  $M_2$ ), так и степень разветвленности образующихся макромолекул.

Добавление в систему моновинильного мономера будет приводить к повышению молекулярной массы, а также к уменьшению степени разветвленности и количества «подвешенных» двойных связей. На величину критической конверсии гелеобразования добавка моновинильного мономера (при постоянной концентрации дивинильного) не влияет.

Для регулирования скоростного режима процесса хорошим инструментом является варьирование концентрации и природы инициатора, так как при этом выход и структура СР полимеров остаются неизменными.

Повышение температуры позволяет сдвигать оптимальные концентрации растворенного кислорода в сторону увеличения. Рост температуры способствует также увеличению относительного содержания концевых кислородсодержащих групп, образующихся при распаде пероксидных групп в цепи полимера.

**В Заключение и Выводах** подведены основные итоги исследований.

В **Приложениях** приведены выводы аналитических выражений, описывающих кинетические закономерности образования СР макромолекул методом трехмерной РП, а также приведена система дифференциальных уравнений, составленная в соответствии с кинетической схемой трехмерной РП, протекающей в присутствии кислорода.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработан математический аппарат, базирующийся на кинетическом описании процесса синтеза сверхразветвленных полимеров, который позволяет прогнозировать структурные параметры полимеров, образующихся при трехмерной радикальной полимеризации в предгелевый период. Показано, что наиболее разветвленной архитектурой обладают макромолекулы, выделенные вблизи точки гелеобразования. При этом полимеры, которые можно отнести к сверхразветвленным, составляют только треть часть всего полимерного вещества.
2. Предложен физический смысл условия гелеобразования, которое в математических терминах определяется бесконечным значением второго момента молекулярно-массового распределения. Он состоит в том, что в момент гелеобразования количество узлов сшивки становится равным количеству полимерных молекул в полимеризующейся системе.
3. Для «живой» радикальной полимеризации стирола экспериментально установлена антибатная зависимость скорости от начальной концентрации

2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Предложена гипотеза о вторичном ингибировании «живой» радикальной полимеризации ее продуктами, удовлетворительно объясняющая экспериментальные данные. Определены константы скорости ингибирования полимеризации вторичными ингибиторами.

4. Обнаружено, что величина стехиометрического коэффициента ингибирования п-бензохиноном при радикальной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и стирола зависит от условий эксперимента. Показано, что заниженные значения стехиометрического коэффициента обосновываются протеканием реакции регенерации цепи семихиноидным радикалом без привлечения гипотезы о «горячих» радикалах.
5. Предложен новый оригинальный способ синтеза сверхразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода. С помощью детального математического анализа кинетической схемы процесса показаны возможности и ограничения предложенного способа для формирования сверхразветвленных структур.

#### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Курочкин, С. А. Расчет топологических параметров гиперразветвленных макромолекул, синтезируемых методом «живой» радикальной полимеризации / С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королев // Высокомолек. соед. : сер. А. – 2007. – Т. 49. – №2. – С. 347–353.
2. Курочкин, С. А. Интерпретация кинетики «живой» радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамины в рамках гипотезы вторичного ингибирования / С.А. Курочкин, В.П. Грачев, Г.В. Королев // Высокомолек. соед. : сер. А. – 2007. – Т. 49. – № 4. – С. 593–601.
3. Курочкин, С. А. Трехмерная радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии кислорода как новый способ получения гиперразветвленных полимеров. Теоретический расчет/ С.А. Курочкин, В.П. Грачев, Г.В. Королев // Высокомолек. соед. : сер. А. – 2008. – Т. 50. – № 9. – С. 1589–1612.
4. Курочкин, С. А. Топологическая структура гиперразветвленных полимеров, синтезируемых методом «живой» радикальной полимеризации / С. А. Курочкин, Г. В. Королев // Ежегодник ИПХФ РАН. – 2007. – С. –.
5. Курочкин, С. А. Кинетика «живой» радикальной полимеризации стирола в условиях широкого варьирования концентрации добавок иминоксидов / С. А. Курочкин, Г. В. Королев, Е. В. Деюн, В. П. Грачев // Сб. статей XI Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". – Ч. 2. – Москва - Йошкар-Ола – Уфа – Казань, 2004. – С. 8–11.

6. Курочкин, С. А. Кинетика «живой» радикальной полимеризации стирола в условиях широкого варьирования концентрации добавок иминоксидов / С. А. Курочкин, Г. В. Королёв, Е. В. Деюн, В. П. Грачев // Сб. тезисов докладов и сообщений на XI Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". – Москва - Йошкар-Ола – Уфа – Казань, 2004. – С. 153.
7. Курочкин, С. А. Синтез низкомолекулярных полистиролов методом «живой» радикальной полимеризации и исследование их свойств / С. А. Курочкин, М. П. Березин, В. П. Грачев, Г. В. Королёв // Сб. тезисов докладов на II Международной молодежной конференции-школе "Синтез и строение супрамолекулярных соединений". – Туапсе, 2004. – С. 36.
8. Kurochkin, S. A. Topological structure of hyperbranched polymers synthesized by "living" radical polymerization / S. A. Kurochkin, A. V. Kosticyn, V. P. Grachev, G. V. Korolev // In Abstract Book of 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress. – Budapest, 2006. – P. 290.
9. Королёв, Г. В. Кинетический расчет структурных параметров гиперразветвленных полимеров, образующихся в процессе окислительной полимеризации дивинилбензола и стирола / Г. В. Королёв, С. А. Курочкин, В. П. Грачев // Сб. тезисов докладов Четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку». – Т. 2. – М.: МГУ, 2007. – С. 168.
10. Курочкин, С. А. Новый способ синтеза гиперразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода / С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королёв // Сб. тезисов лекций и стендовых докладов Третьей Международной школы по химии и физикохимии олигомеров. – Москва – Черноголовка – Петрозаводск, 2007. – С. 45.
11. Курочкин, С. А. Регенерация цепи семихиноидным радикалом при ингибированной бензохиноном (co)полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и стирола / С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королёв // Сб. тезисов лекций и стендовых докладов Третьей Международной школы по химии и физикохимии олигомеров. – Москва – Черноголовка – Петрозаводск, 2007. – С. 80.

Сдано в набор 10.09.08. Подписано в печать 18.09.08. Формат 60х90 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».  
Объем 1,5 п. л. Заказ 218. Тираж 100.

Подготовлено и отпечатано в типографии ИПХФ РАН.  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, 5



